

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11174205 A**

(43) Date of publication of application: **02 . 07 . 99**

(51) Int. Cl

G02B 1/11
C23C 14/02
C23C 14/08
G02B 1/10

(21) Application number: **09336901**

(71) Applicant: **SEIKO EPSON CORP**

(22) Date of filing: **08 . 12 . 97**

(72) Inventor: **YANO KUNIHIKO**
TAKESHITA KATSUYOSHI

(54) **SYNTHETIC RESIN LENS WITH
ANTIREFLECTION FILM**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a primer layer and a dyeable hard-coating layer on a synthetic resin base material and evaporating an antireflection film thereon with a good adhesion property thereto.

SOLUTION: Ion cleaning is executed as pretreatment for vapor deposition and a silicon oxide having the

excellent adhesion property to the hard coating of a silicon system is used as the material of a first layer to be deposited by evaporation. The film thickness of the first layer is made slightly thin, preferably within a range of 1 to 40 nm, by which the internal stress of the vapor deposited film is made smaller. The sufficient assurance of the adhesion property of the antireflection film is made possible.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-174205

(43)公開日 平成11年(1999)7月2日

(51)Int.Cl.⁶

G 0 2 B 1/11
C 2 3 C 14/02
14/08
G 0 2 B 1/10

識別記号

F I

G 0 2 B 1/10
C 2 3 C 14/02
14/08
G 0 2 B 1/10

A
A
N
Z

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平9-336901

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(22)出願日

平成9年(1997)12月8日

(72)発明者 矢野 邦彦

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 竹下 克義

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 反射防止膜付合成樹脂レンズ

(57)【要約】

【課題】合成樹脂基材にプライマー層及び可染ハードコート層を形成し、反射防止膜をその上に密着性良く蒸着する。

【解決手段】蒸着の前処理としてイオンクリーニングを行い、さらに最初に蒸着する第1層目の物質として珪素系のハードコートとの密着性にすぐれた珪素酸化物を使用し、その第1層目の膜厚を薄めにすることにより蒸着膜の内部応力を小さくすることにより反射防止膜の密着性を十分に確保することが可能になる。

の内部応力を小さくすることにより反射防止膜の密着性を十分に確保することが可能になる。

【0007】本発明で使用する熱硬化性プライマー層として、ポリウレタン系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、アクリル酸系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、アミノ系樹脂、シリコーン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、スチレン系樹脂、メラミン系樹脂およびこれらの混合物もしくは共重合体等が挙げられる。

【0008】染色性、耐衝撃性の向上を考慮すると、ポリウレタン系樹脂のプライマー層が好ましい。その具体例として、両末端に活性水素含有化合物とポリイソシアネート化合物との反応から形成されるものである。活性水素含有化合物としては、ポリアルキレングリコール類、ポリブタジエングリコール類、ポリアルキレンアジペート類、ポリブタジエングリコール類、ポリアルキレンカーボネート類、シリコーンポリオール、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール等のポリオール化合物が挙げられる。ポリイソシアネート化合物としては、脂肪族系ポリイソシアネート、芳香族系ポリイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、 β -ジケトン・オキシム・フェノール・カブロラクタム等でブロックされたブロック型ポリイソシアネート等が挙げられる。

【0009】また、プライマー層には、レンズ基材とプライマー層の屈折率を調整するために無機物酸化物微粒子を成分として含ませることができる。具体的な例としては、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 WO_3 、 ZrO_2 、 In_2O_3 、 TiO_2 の無機酸化物微粒子が、分散媒たとえば水、アルコール系もしくはその他の有機溶媒にコロイド状に分散させたものである。または、これら無機酸化物の2種以上によって構成される複合微粒子が水、アルコール系もしくはその他の有機溶媒にコロイド状に分散したものである。いずれも粒子径は約1~300m μ が好適である。

【0010】次に染色可能ハードコート層としては、メラミン系樹脂、シリコーン系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂等が挙げられるが、シリコーン系樹脂が最も好ましい。具体的には下記の成分より構成されるハードコート層の成分(A)として粒径1~100ミクロンの Si 、 Al 、 Sn 、 Sb 、 Ta 、 Ce 、 La 、 Fe 、 Zn 、 W 、 Zr 、 In 及び Ti からなる群より選ばれる1種以上の金属の酸化物からなる微粒子および/または Si 、 Al 、 Sn 、 Sb 、 Ta 、 Ce 、 La 、 Fe 、 Zn 、 W 、 Zr 、 In 及び Ti からなる群より選ばれる2種以上の金属の酸化物から構成される複合微粒子を成分として含ませる。いずれも粒子径は約1~300m μ が好適であり、本発明のハードコート層への適用種及び使用量は目的とする被膜性能により決定されるものであるが、使用量は固形分の10~50重量%である。

あることが望ましい。すなわち、10重量%未満では、無機蒸着膜との密着性が不充分となるか、もしくは、塗膜の耐擦傷性が不充分となる。また50重量%を越えると、塗膜にクラックが生じる。また、染色性も不充分となる。

【0011】ハードコート層の成分(B)の有機ケイ素化合物は、 R^1 は重合可能な反応基を有する有機基であり、ビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基等の重合可能な反応基を有するシラン化合物であり、 R^2 は炭素数1~6の炭化水素基であるが、その具体的な例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、ビニル基、フェニル基等が挙げられる。また X^1 は加水分解可能な官能基でありその具体的なものとして、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基、クロロ基、プロモ基等のハロゲン基、アシルオキシ基等が挙げられる。このシラン化合物の具体的な例として、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ(β-メトキシ-エトキシ)シラン、アリルトリアルコキシシラン、アクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシプロピルジアルコキシメチルシラン、 γ -グリシドオキシプロピルトリアルコキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)-エチルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、 γ -アミノプロピルトリアルコキシシラン、N- β (アミノエチル)- γ -アミノプロピルメチルジアルコキシシラン等がある。この(B)成分は、2種以上混合して用いてもかまわない。

【0012】(B)成分の使用量は、全組成物の20~60重量%であることが望ましい。すなわち、20重量%未満であると、無機蒸着膜との密着性が不充分となりやすい。また60重量%を越えると、硬化被膜にクラックを生じさせる原因となり好ましくない。

【0013】ハードコート層の成分(C)の有機ケイ素化合物については、前記一般式2において、 R^3 、 R^4 は炭素数1~6の炭化水素基であるがその好ましい具体的な例としては、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基等が挙げられる。また、 X^2 、 X^3 は、加水分解可能な官能基であり、好ましい具体的な例としては、メトキシ基、エトキシ基メトキシエトキシ基等のアルコキシ基、クロロ基、プロモ基等のハロゲン基、アシルオキシ基等が挙げられる。また、Yはカーボネート基またはエポキシ基を含有する有機基である。成分(C)の使用量は固形分の3~40重量%であることが望ましい。すなわち、3重量%未満では、染色性と無機蒸着膜との各種耐久性の双方を同時に満足させることができない。また40重量%を超えると、塗膜の耐水性が悪くなる。また、塗液のポットライフも短くなる。

【0014】またハードコート層には染色可能にする役

割と同時に耐水性・耐温水性の向上させるため多官能性エポキシ化合物を成分(D)として含ませる。これは塗料、接着剤、注型用などに広く実用されているもので、例えば過酸化法で合成されるポリオレフィン系エポキシ樹脂、シクロパントジエンオキシドやシクロヘキセンオキシドあるいはヘキサヒドロフタル酸とエピクロロヒドリンから得られるポリグリシジルエステルなどの脂環式エポキシ樹脂、ビスフェノールAやカテコール、レゾシノールなどの多価フェノールあるいは(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセロール、ソルビトールなどの多価アルコールとエピクロロヒドリンから得られるポリグリシジルエーテル、エポキシ化植物油、ノボラック型フェノール樹脂とエピクロロヒドリンから得られるエポキシノボラック、フェノールフタレインとエピクロロヒドリンから得られるエポキシ樹脂、グリシルメタクリレートとメチルメタクリレートアクリル系モノマーあるいはスチレンなどの共重合体、さらには上記エポキシ化合物とモノカルボン酸含有(メタ)アクリル酸とのグリシジル基開環反応により得らるエポキシアクリレートなどが挙げられる。具体的には1,6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートのトリグリシジルエーテル等の脂肪族エポキシ化合物が特に好ましい。成分(D)の使用量は、全組成物の5~40重量%であることが必要である。すなわち5重量%未満であると塗膜の耐水性が不充分となる。また、40重量%を越えると無機蒸着膜との密着性が不充分となりやすく、好ましくない。

【0015】尚、本発明のプライマー層およびハードコート層は、上記成分の他に必要に応じて、少量の界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・蛍光染料・顔料、フォトクロミック化合物、ヒンダードアミン・ヒンダードフェノール系等の耐光耐熱安定剤等を添加しコーティング液の塗布性および硬化後の被膜性能を改良することもできる。

【0016】さらに、本発明のプライマー層およびハードコート層の塗布にあたっては、基材レンズと被膜の密着性を向上させる目的で、基材表面をあらかじめアルカリ処理、酸処理、界面活性剤処理、無機あるいは有機物の微粒子による研磨処理、プライマー処理またはアラズマ処理を行うことが効果的である。

【0017】また、塗布・硬化方法としては、ディッピング法、スピナーナー法、スプレー法あるいはフロー法によりコーティング液を塗布した後、40~200°Cの温

度で数時間加熱乾燥することにより、被膜を形成することができる。特に熱変形温度が100°C未満の基材に対しては治工具でレンズ基材を固定する必要のないスピナーナー法が好適である。

【0018】続いて反射防止膜を蒸着する。蒸着前の前処理としてイオンクリーニング処理を行うことが密着性を向上させるために有効である。本発明で用いるイオンクリーニング処理は真空蒸着機の真空槽に加速したガスイオンを基板に照射できるイオン銃を設置して行うもので、イオン化するガスとして表面を活性化する作用の強い酸素ガスを用いる。槽内を高真空中に保った状態で処理を行う事により蒸着膜をつける前に基板の表面を活性な状態にしておくことができる。

【0019】また、反射防止膜の基板に最初につける第1層目の物質としてはSiO_x(x=1.0~2.0)であらわされる基板との密着性がすぐれた珪素酸化物質を用いる。蒸着した膜は膜厚に比例して内部応力が大きくなり密着力が低下してしまうため、この第1層の物理膜厚は1~40nmの範囲とすることで反射防止膜全体の膜厚を薄目にして密着力を確保する。反射防止膜の膜構成は設計波長λに対して3層のλ/4-λ/4-λ/4あるいはλ/4-λ/2-λ/4の光学膜厚を基本構成とし、基板や蒸着膜の屈折率に応じて反射防止性能が得られるように各層の膜厚を調整して、総膜厚を物理膜厚で200~300nm程度にする。

【0020】蒸着する材料としてSiO₂, SiO, ZrO₂, TiO₂, TiO, Ti₂O₃, Ti₂O₅, Al₂O₃, Ta₂O₅, CeO₂, MgO, Y₂O₃, SnO₂, MgF₂, WO₃などが挙げられる。これらの無機物は単独で用いるかもしくは2種以上の混合物を用いる。また基板の屈折率にあわせて1層目のλ/4の膜を3層の等価膜に置き換えて計5層の膜構成とすることも可能である。光学的な分光反射率の特性や表面の傷つきにくさを向上させるために、これ以上反射防止膜の層数を増やして層膜厚が300nm以上になったり、第1層の膜厚を40nm以上に厚くしてしまうと密着力の確保が難しくなる。

【0021】

【発明の実施の形態】(実施例1)

(1) プライマー組成物の調製

ブチルセロソルブ11.15kgに市販のポリエステルタイプのポリオール「デスマフェン670-80B」(住友バイエルウレタン(株)製)480gおよび市販のブロック型イソシアネート「デスマジュールLS-2759」(住友バイエルウレタン(株)製)1900gおよびシリコン系界面活性剤「L7604」(日本ユニカ(株)製)10gを混合し充分に攪拌を行ない、プライマー組成物とした。

【0022】(2) ハードコート組成物の調製

50 イソプロピルセロソルブ342g、純水100gおよび

メチルセロソルブ分散 SiO_2 微粒子ゾル（触媒化成工業（株）製、商品名「オスカル1832」）固形分濃度30 wt% 338 g および γ -グリシドキシプロピルトリメトキシラン 92 g およびビス[3-(ジエトキシメチルシリル)プロピル]カーボネート 31 g を混合した。この混合液に 0.1 N 塩酸水溶液 37 g を攪拌しながら滴下した。さらに 5 時間攪拌後、この液に 1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル（ナガセ化成工業（株）製、商品名「デナコールEX-212」）63 g および Fe ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$)₃ を 3.2 g および Mn ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2$)₃ を 1 g、シリコン系界面活性剤（日本ユニカ（株）製、商品名「L-7604」) 0.3 g を添加し 4 時間攪拌後一昼夜熟成させて塗液とした。

【0023】(3) 塗布および硬化

このようにして得られた塗液で、屈折率 1.67 のウレタン樹脂製眼鏡レンズ（セイコースーパーソプリン）に、プライマー層：10 cm/min、ハードコート層：12 cm/min の引き上げ速度で浸漬法にて塗布を行なった。プライマー塗布後 100°C で 20 分間風乾した後ハードコートを塗布し 230°C で 30 分間焼成を行なった。このようにして得られた硬化被膜の厚みはプライマー層は約 3 ミクロン、ハードコート層は約 2.5 ミクロンであり、染色性に優れたものであった。

【0024】(4) 反射防止薄膜の形成

得られたレンズを真空蒸着機（シンクロン（株）製：CES-34）にセットして 8×10^{-6} torr まで排気した。

【0025】イオンクリーニングを真空槽の圧力が 5×10^{-4} torr 以下の状態で、イオン銃（シンクロン（株）製：RIS-120）の加速電圧 500 V、基板上の電流密度を $30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ として酸素ガスイオンで 60 秒間処理した。

【0026】基板から大気にむかって順に材料と（光学膜厚）が SiO_2 (0.08 λ)、 ZrO_2 (0.15 λ)、 SiO_2 (0.05 λ)、 ZrO_2 (0.25 λ)、 SiO_2 (0.25 λ) の 5 層からなる反射防止多層膜を真空蒸着法にて、成膜温度 60°C の条件で膜形成を行なった。なお、設計波長 λ は 520 nm とした。

【0027】(5) 試験および評価結果

得られたレンズをそれぞれ次に述べる方法で試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0028】(a) 耐摩耗性：ボンスター #0000 スチールウール（日本スチールウール（株）製）で 1 kg の荷重をかけ、10 往復、表面を摩擦し、傷ついた程度を目視で次の段階に分けて評価した。

A：1 cm * 3 cm の範囲に全く傷がつかない。

B：上記範囲内に 1 ~ 10 本の傷がつく。

C：上記範囲内に 10 ~ 100 本の傷がつく。

D：無数の傷がついているが、平滑な表面が残っている。

E：表面についた傷のため、平滑な表面が残っていない。

【0029】(b) 密着性：基材とハードコート膜およびハードコート膜とマルチコート膜との密着性は、JIS D-0202 に準じてクロスカットテープ試験によって行なった。即ち、ナイフを用い基材表面に 1 mm 間隔に切れ目を入れ、1 平方 mm のマス目を 100 個形成させる。次に、その上へセロファン粘着テープ（ニチバン（株）製、商品名「セロテープ」）を強く押し付けた後、表面から 90 度方向へ急に引っ張り剥離した後コート被膜の残っているマス目をもって密着性指標とした。

【0030】(c) 耐候性：キセノンランプによるサンシャインウェザーメーターに 400 時間暴露した後の表面状態に変化のないものを良とした。

【0031】(d) 耐熱性（冷却サイクル性）：70°C の温風中に 1 時間保存した後表面状態を調べた。更に -5°C で 15 分、60°C で 15 分のサイクルを 5 回繰り返し、表面状態に変化のないものを良とした。

【0032】(e) 耐湿試験：60°C × 99% 露囲気に 10 日間放置した後表面状態に変化のないものを良とした。

【0033】(f) 耐久性：耐久性は本質的に密着性の接続であると考え、(c) から (e) の試験を行なったものについて、上記のクロスカットテープ試験を行ないコート膜に剥離のないものを良とした。

【0034】(g) 染色性（ハードコートレンズのみ）：92°C の純水 1 リットルに、セイコースラックスダイヤコート用染色剤アンバー D を 2 g 分散させ染色液を調整した。この染色液に、30 分間浸漬させ染色を行ない、染色ムラがなく、かつ全光線透過率が染色前と染色後の差が 50% 以上のものを良とした。

【0035】(h) 変色・退色試験：染色したレンズをキセノンランプによるサンシャインウェザーメーターに 40 時間暴露した後、目視にて変色、退色の評価を行なった。

【0036】(i) 耐衝撃性試験：16.3 g の硬球を 127 cm の高さからレンズの中心に落下させ、レンズの割れを確認した。

【0037】(実施例 2) レンズ生地素材としてウレタン樹脂を主成分とするセイコースーパールシャス素材を使用した以外は実施例 1 と同じ条件で表面処理加工を行なった。

【0038】得られたレンズを実施例 1 と同様な方法で試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0039】(比較例 1) 実施例 1 と反射防止膜の膜構成が SiO_2 (0.50 λ)、 ZrO_2 (0.15 λ)、 SiO_2 (0.05 λ)、 ZrO_2 (0.25 λ)、 SiO_2 (0.25 λ) と異なる以外は同じ条件で表面処理加工を行なった。得られたレンズを実施例 1 と同様な方法で試験を行ない、その結果を表 1 に示した。

【0040】(比較例2) 実施例1とプライマー層を設けないこと以外は同じ条件で表面処理加工を行った。得られたレンズを実施例1と同様な方法で試験を行ない、*

* その結果を表1に示した。
【0041】
【表1】

評価項目	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
(a) 耐摩耗性	A	A	A	A
(b) 密着性	100/100	100/100	70/100	100/100
(c) 耐候性	○	○	○	○
(d) 耐熱性	○	○	○	○
(e) 耐湿試験	○	○	×	○
(f) 耐久性	○	○	×	○
(g) 染色性	○	○	○	○
(h) 変色・退色試験	○	○	○	○
(i) 耐衝撃性試験	○	○	○	×

【0042】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明により、各種耐久性(耐摩耗性、耐候性、耐温水性、耐薬品性、耐熱性、耐衝撃性等)および染色性に優れた反射防止膜付※

※合成樹脂レンズを提供することを可能とする。特に、反射防止膜付合成樹脂レンズの欠点である染色性および耐衝撃性の両方の向上を実現した。